

令和元年6月7日現在

機関番号：84601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K01189

研究課題名(和文) 超微細気泡(ナノバブル)を用いた保存処理方法の構築

研究課題名(英文) Conservation Treatment Method with the Ultrafinebubbles(Nanobubbles)

研究代表者

山田 卓司 (Yamada, Takashi)

公益財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：30435903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：気泡をナノサイズに小さくすることで通常の気泡と異なる特性を持つ超微細気泡(ナノバブル)を活用し、文化財の保存処理工程の改善を検討した。本研究では保存処理の工程として、石材や紙資料における洗浄や鉄製品の脱塩を対象とした。予備実験により超微細気泡を含む水は、石材上の付着物を効率的に除去できた。同時に石材処理に伴う破片を用いて、文化財への短期的な影響が生じないことを確認した。石橋や石仏、古文書の洗浄作業を通して超微細気泡水を用いた文化財の洗浄工程に対する効率化を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

文化財表面に塵埃が蓄積し屋内でカビや虫糞、屋外でコケ類や地衣類が付着するため、水による洗浄作業を必要とする場合がある。一般的な高圧洗浄は弱い文化財に使用できず、洗剤は残留するため使用できず、手作業の研磨除去が中心である。

本研究では、超微細気泡(ナノバブル)が文化財へ影響せず、表面付着物に対する洗浄効果を高めることを明らかにした。超微細気泡は、水の蒸発とともに消失し文化財への残存は考えにくく、気泡の小ささから微細な汚れへの浸透が可能であり、文化財の洗浄方法として最適な方法になり得る。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is the improvement of conservation treatment with the ultrafinebubbles(nanobubbles). These conservation are the cleaning of stone materials or ancient documents and desalination process of iron properties.

The water included ultrafinebubbles could remove grime on the stone efficiently by the pilot study. It was confirmed that short-term influence to the cultural properties didn't form using the broken pieces of the stone materials. It became efficient clearly to the washing process of the cultural properties using the ultrafinebubbles water in detail by the surface washing of the stone bridge, tombstones and ancient documents.

研究分野：保存科学

キーワード：文化財 洗浄 ウルトラファインバブル ナノバブル 脱塩 保存処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超微細気泡(ウルトラファインバブル、ナノバブル)は、通常の気泡や微細気泡(ファインバブル、マイクロバブル)と全く異なる性質をもつ数十ナノメートル径の気泡である。その特性は、第1に気泡が長期間消滅せず水中に存在すること、第2に気泡が電荷を帯びる(微粒子と吸着すること、第3に気泡内部が超高压状態になる(吸着した微粒子を分解すること、第4に気泡が視認できない(透明である)こと、第5に効果が気泡のガスで制御できることである¹。ここ数年、食品や医療、工業分野で応用研究が行われ、花や魚の鮮度保持や半導体上の不純物除去など報告される²。一方、文化財分野へ適用され、効果を上げた事例は報告されていない。

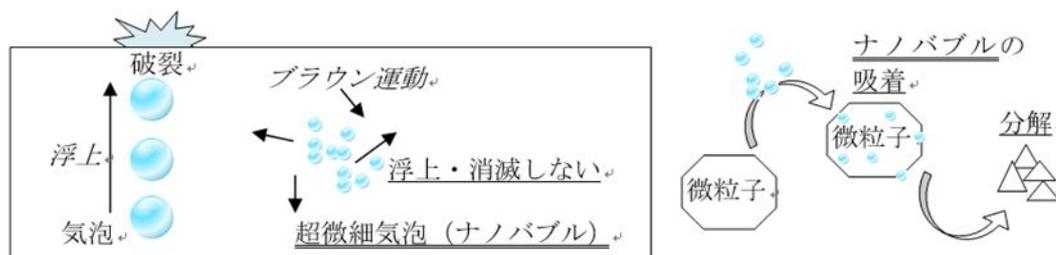


図1. 超微細気泡の概念図

2. 研究の目的

文化財の保存処理で水は種々の工程で使用される。例えば、発掘された木製の遺物(出土木製品)の一時保管や洗浄工程、長年受け継がれた製品(伝世品)の洗浄工程、発掘された金属製品(出土金属製品)の脱塩・脱アルカリ工程、カビが発生した資料の消毒工程、紙資料の裏打ちや澱嵌(すきばめ)工程、さらに補填部分への補彩工程など多岐にわたる。大量の水を必要とする工程(一時保管や洗浄、すきばめ工程)は一般的に水道水を用い、水道水内に含まれるカルシウムや塩素が問題を起こす工程(脱アルカリ、洗浄、補彩工程)では純度の高い水(イオン交換水や蒸留水)を用いてきた。一方、水に含まれる気体は保存薬剤や出土木製品の劣化を防ぐため溶存酸素に注目された例はあるが、経時的に消滅する気泡はこれまで注目されてこなかった。本研究では、通常の気泡と全く異なるユニークな性質を示す超微細気泡(ナノバブル)の特性を活用し、文化財の保存科学分野へ適用した場合の効果などを研究対象とした。

3. 研究の方法

(1) 超微細気泡は、ここ10年で急速に発展した分野であるため、発生方法や超微細気泡の測定方法などに関する基礎的な調査を行った。発生方式には、加圧溶解、高速旋回流、高速剪断、超音波、浸透膜などの種々の方法が存在する。その中で、キャピテーション方式である株式会社 micro-bub 製マイクロバブル発生器 GardenWW、ProGG(CU)15A (GasGG) の購入、加圧溶解・管路方式である IDEC 株式会社製 UltrafineGaLF FZ1N-10 から試験水の提供を受けて、予備試験や脱塩試験を進めた。予備試験と並行で最新の情報収集を進め、ゼータ電位が異なる超微細気泡を作成できる発生器の存在を知り、微細気泡発生器(マイクロバブル発生器)と超微細気泡発生器(+、- ナノバブル発生器)を新規に導入した。

(2) 予備試験として、アクリル板及びガラス板に油性ペンで線書した試験片、レンガブロック(制作年代不明)、コンクリート剥落片(1980年代制作)、墓石(和泉砂岩)剥落片(明治から昭和初期)、五輪塔(火山碎屑岩)剥落片(14世紀頃)を用いて、超微細気泡を含む水(マイクロバブル・ナノバブル水)を用いた研磨洗浄効果を重量や色差変化や洗浄残渣の拡大観察から確認し、1か月浸漬時の石材自体の変化を観察した。

(3) 脱塩試験は、試験鋼板(JIS G 3141 SPCC-SB)と和釘(昭和初期の和舟に用いられていた日本製の釘:舟釘)を用いて、窒素ガスを超微細気泡として含む窒素ナノバブル水に浸漬させたときの錆の発生量、資料の重量変化、和釘からの塩分溶出量を確認した。

(4) 実資料として、風空輪(坂本五輪塔:火山碎屑岩)(14世紀頃)、凝灰岩製石仏と台座(根来寺、16世紀)、扁額(漆塗木製 明治時代)、モザイク壁画(シリア地域由来 制作時代不明)、古文書(和紙や柿渋和紙、江戸時代後期や明治以降)、和歌山市指定建造物 不老橋(和泉砂岩製、1851(嘉永4)年)、徳島県文化財指定史跡 ドイツ兵の慰霊碑(和泉砂岩(撫養石)、コンクリート、御影石(プレート部分)製、1919(大正8)年)、名古屋大学図書館所蔵文書、四天王寺石造品(泥岩、安山岩、花崗岩製)を対象に、微細気泡を含む水(マイクロバブル水)や超微細気泡を含む水(ナノバブル水)を用いた場合の研磨洗浄効果を検証した。ナノバブル水を用いた作業には3種類の試験水(対照水、+ナノバブル水、-ナノバブル水)を提供し、ブライドテストとして洗浄しやすさを評価した。

4. 研究成果

(1) 超微細気泡を含む水(マイクロバブル・ナノバブル水)は、石材に短期間では影響を与えないことを確認し、浸漬乾燥後数か月間外観上の変化もないことを確認した。予備試験により、マイクロバブル・ナノバブル水を用いることで、洗浄除去物の量は多くなり、試験片の式差(明度差)も大きくなった。洗浄残渣の拡大観察から、対照水と比較して微細な粒子が確認された(図2)。このことから、超微細気泡が付着物と資料間の細部まで浸透し、研磨洗浄の付着物のはがれやすさに繋がったものと考えられた。

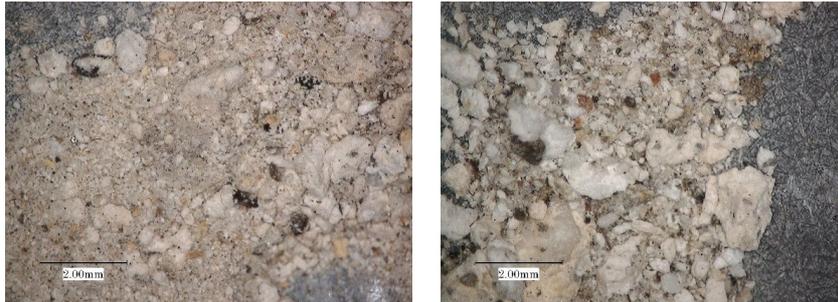


図2. 石材洗浄後残渣の顕微鏡画像(左図: マイクロ・ナノバブル水、右図: 対照水)

(2) 試験鋼板と和釘の重量減少量や和釘からの塩分溶出量は、窒素ナノバブル水と対照水で差は確認されなかった。錆の水中への発生量は、試験鋼板(表1)と和釘ともに窒素ナノバブル水が少なかった。

表1. 試験鋼板1か月後の錆発生量

	錆量	錆量
窒素ナノバブル	258 mg	211 mg
対照水	452 mg	297 mg

(3) 風空輪(火山砕屑岩)では、現地作業におけるマイクロバブル水の使用課題を検討し、予備試験と同様に対照水と比較して洗浄残渣が微細になることを確認した。凝灰岩製石仏と台座は、+ナノバブル水と-ナノバブル水が対照水と比較して洗浄時間を短縮することを明らかにした。扁額(漆塗木製)や古文書(和紙や柿渋和紙)、不老橋(和泉砂岩製)では、ナノバブル水による洗浄時間の短縮を確認した(図3)。一方、モザイク壁画は-ナノバブル水が洗浄しやすい結果となった。ドイツ兵の慰霊碑(和泉砂岩(撫養石)、コンクリート、御影石(プレート部分)製)では、マイクロバブル水による洗浄はナノバブル水の効果と同程度かそれ以上の効果が期待できることを明らかにした。名古屋大学図書館所蔵文書、四天王寺石造品(泥岩、安山岩、花崗岩)ではナノバブル水より対照水が高い洗浄効果であった。

作業経験年数	5年	例) 10年	作業経験年数	7年	例) 10年
作業対象の名称	石見橋	例) 元興寺所蔵 江戸時代の地蔵菩薩坐像 *詳細(報告書など)と写真を提供ください	不老橋 砂山寺石造り石像 *詳細(報告書など)と写真を提供ください	モザイク	例) 元興寺所蔵 江戸時代の地蔵菩薩坐像 *詳細(報告書など)と写真を提供ください
作業日	2017年7月28日	例) 2017年2月5日	2017年12月25日	2017年2月5日	例) 2017年2月5日
作業対象の材質	石	例) 凝灰岩	石	砂岩	例) 凝灰岩
作業内容	石材の洗浄・研磨	例) 石材に噴霧器で噴霧し、予(付)で丁寧に洗浄し、乾燥させる	石材の洗浄・研磨	モザイクの洗浄	例) 石材に噴霧器で噴霧し、予(付)で丁寧に洗浄し、乾燥させる
洗浄評価	試験水A、I、Uで一層良いものに○を、二層目に○、三層目は×を記載ください。気になる点は自由に記載ください。対象の汚れがない場合は無記入	例) 〇 〇 〇 〇 〇	試験水A、I、Uで一層良いものに○を、二層目に○、三層目は×を記載ください。気になる点は自由に記載ください。対象の汚れがない場合は無記入	試験水A、I、Uで一層良いものに○を、二層目に○、三層目は×を記載ください。気になる点は自由に記載ください。対象の汚れがない場合は無記入	例) 〇 〇 〇 〇 〇
土壌汚染成分(主に黒色部分)に対して	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇	アイウ	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇
付着地衣類(コケなど)の白化部分に対して	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇	アイウ	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇
付着地衣類(コケなど)の緑色部分に対して	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇	アイウ	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇
扁額の裏に対して	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇	アイウ	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇
虫の死骸・卵・糞に対して	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇	アイウ	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇
その他に対して	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇	アイウ	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇
総合的に洗浄しやすさ	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇	アイウ	アイウ	例) 〇 〇 〇 〇 〇
意見など					

図3. 不老橋洗浄ブラインドテスト時の洗浄評価

(A: +ナノバブル水、I: -ナノバブル水、U: 対照水)

(4) 微細気泡(マイクロバブル)水や超微細気泡(ナノバブル)水を様々な文化財の洗浄や脱塩工程に使用し、洗浄効率や脱塩工程について知見を蓄積した。脱塩工程では溶存させる気体の選定などさらなる検討や実験は必要である。一方、マイクロバブルの表面張力減少による汚れへの浸透性やナノバブルの微小性と安定性による汚れへの影響から、洗浄における一定の超微細気泡効果は確認できた。ナノバブル水の研究自体の進展に伴い、ゼータ電位の異なるナノバブルによる効果は今後さらなる検討は必要であるし、文化財表面に付着する汚れに関する総合的な研究は行われず、表面付着量も一定でないなど今後の課題も明らかであるが、微細な

気泡を用いること特に作業現場へ持ち込み可能な超微細気泡が洗浄に使用できる本研究は、文化財の洗浄における超微細気泡の可能性を示せたと考えられた。今後、定量的な評価や付着物に関する科学的な知見をより集積すれば、超微細気泡を用いた文化財の洗浄は、文化財自体への負荷だけでなく環境負荷も少ない洗浄方法となり得る。

引用文献

1. F.Y. Ushikubo et al.: Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 361, 31-37, 2010
2. (a) 「微細気泡水を用いた切り花の鮮度保持効果について」、上田 義勝ら、『混相流』、Vol. 28 (2014)、No. 3、p. 340-344. (b) 「nanoGALF 技術を用いた超高密度ナノバブル生成システムの開発と精密洗浄への応用」、柏雅一ら、日本混相流学会混相流シンポジウム 2012

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 6 件) 予定も含む

1. ポスター発表：山田卓司、超微細気泡（ウルトラファインバブル・ナノバブル）を用いた洗浄試験、文化財保存修復学会第 39 回大会、2017.6
2. ポスター発表：Yamada Takashi、Anti-corrosion Effect in Desalination Process with N2 Ultrafinebubble、The Sixth International Symposium of the Society for Conservation of Cultural Heritage in East Asia、2017.8、上海
3. 口頭発表：山田卓司、文化財保存処理へのマイクロ・ナノバブル洗浄の導入、第 6 回日本マイクロ・ナノバブル学会、2017.12
4. 口頭発表：山田卓司、雨森久晃、桃井宏和、金山正子、山崎時久、大平猛、ブラインド - テストによる超微細気泡を用いた洗浄評価、文化財保存修復学会第 40 回大会研究、2018.6
5. ポスター発表：山田卓司、超微細気泡を用いた洗浄評価の定量化、日本文化財科学会第 36 回大会、2019.6
6. ポスター発表：山田卓司、雨森久晃、金山正子、大平猛、大型石造品を対象とした超微細気泡を用いた洗浄、文化財保存修復学会第 41 回大会、2019.6

〔図書〕(計 1 件)

「窒素ウルトラファインバブルを用いた脱塩試験」、『伝統技術と現代科学 東アジア文化遺産保存学会第 6 回国際学術検討会論集-』、p579-583、復旦大学出版社、2019.3

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。